

PAT-NO: JP408003723A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08003723 A

TITLE: CONTINUOUS PRODUCTION OF HIGH SILICON STEEL STRIP

PUBN-DATE: January 9, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKADA, KAZUHISA

ABE, MASAHIRO

YAMAJI, TSUNEHIO

WADA, MORIHIRO

HAISHI, HIROHISA

KASAI, KATSUJI

INT-CL (IPC): C23C010/08, C23C016/24 , C23C016/54

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To stably produce a high silicon steel strip good in surface properties with the formation of silica suppressed by controlling the concn. of oxygen and water in atmospheres of each treating zone in a continuous siliconization line and in a gas for siliconizing to specified ranges.

**CONSTITUTION:** A steel strip contg. <4wt.% Si is successively passed through a heating zone, a siliconizing zone, a diffusion soaking zone and a cooling zone in a continuous siliconization line and is continuously subjected to siliconizing treatment to obtain a high silicon steel strip contg. 5 to 10% Si. At this time, the oxygen concn.  $[O<SB>2</SB>]$ ppm and the water concn.  $[H<SB>2</SB>O]$ ppm in the atmospheres of each treating zone are controlled to the range in the inequality:  $[O<SB>2</SB>]+[H<SB>2</SB>O]-\times;1/2\leq;60$ , and the dissolved oxygen content in gaseous  $SiCl<SB>4</SB>$  fed to the siliconizing zone is controlled to  $\leq;10$ ppm. Thus, the formation of silica in the siliconizing zone is suppressed, and the generation of pressed specks in the steel strip caused by silica and the defective adhesion of an insulated film are appropriately prevented.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-3723

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 10/08

16/24

16/54

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-160536  
(22)出願日 平成6年(1994)6月20日

(71)出願人 000004123  
日本鋼管株式会社  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号  
(72)発明者 岡田 和久  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内  
(72)発明者 阿部 正広  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内  
(72)発明者 山路 常弘  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内  
(74)代理人 弁理士 苔米地 正敏

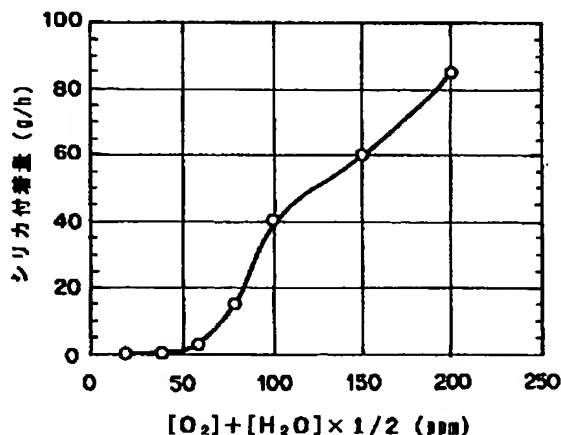
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高珪素鋼帯の連続製造方法

(57)【要約】

【目的】 浸珪処理法による高珪素鋼帯の連続製造において、鋼帯の押し疵の発生や絶縁皮膜の密着不良を防止すること

【構成】 浸珪処理ラインを構成する各処理帯の雰囲気酸素濃度 $[O_2]$ と水分濃度 $[H_2O]$ を、 $[O_2] + [H_2O] \times 1/2 \leq 60$  (ppm)を満足する範囲に制御するとともに、浸珪帯に供給される $SiCl_4$ ガス中の溶存酸素量を10ppm以下に制御し、浸珪帯内でのシリカの生成を抑制することで、シリカが炉内ロールに付着・堆積して生じる鋼帯の押し疵の発生や鋼帯面へのシリカ付着による絶縁皮膜の密着不良を防止する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si: 4wt%未満を含有する鋼帯を、入側から加熱帯、浸珪帯、拡散均熱帯および冷却帯を備えた連続浸珪処理ラインにおいて連続的に浸珪処理することでSi: 5~10wt%の高珪素鋼帯を連続的に製造するに際し、加熱帯、浸珪帯、拡散均熱帯および冷却帯の各雰囲気中の酸素濃度 $[O_2]$  (ppm)と水分濃度 $[H_2O]$  (ppm)を下式を満足する範囲に制御するとともに、浸珪帯に供給される $SiCl_4$ ガス中の溶存酸素量を10ppm以下に制御することを特徴とする高珪素鋼帯の連続製造方法。

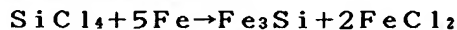
$$[O_2] + [H_2O] \times 1/2 \leq 60$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、浸珪処理法による高珪素鋼帯の連続製造方法に関する。

【従来の技術】Si含有量が4wt%以上の高珪素鋼帯を工業的に製造する方法として、特開昭62-227078号等に示される浸珪処理法が知られている。この製造方法は、Si: 4wt%未満の薄鋼帯を $SiCl_4$ と高温で反応させることによりSiを浸透させ、浸透したSiを板厚方向に拡散させることにより高珪素鋼帯を得る方法であり、例えば、特開昭62-227078号や特開昭62-26324号等では、鋼帯を $SiCl_4$ が5~35wt%含まれる無酸化性雰囲気中において1023℃~1200℃の温度で連続的に浸珪処理し、コイル状の高珪素鋼帯を得ている。通常、この浸珪処理ではSi供給用の原料ガスとして $SiCl_4$ が使用され、この $SiCl_4$ は下記の反応式により鋼帯と反応してSiが鋼帯表面に浸透する。



このようにして鋼帯表面に浸透したSiは、 $SiCl_4$ を含まない無酸化性ガス雰囲気中で鋼帯を均熱処理することにより板厚方向に拡散される。

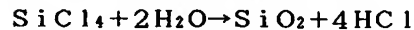
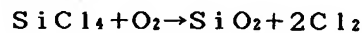
【0002】このようなプロセスにより鋼帯を連続的に浸珪処理するために、図2に示されるような連続浸珪処理ラインが用いられている。この連続浸珪処理ラインは入側から加熱帯、浸珪帯、拡散均熱帯および冷却帯を備え、鋼帯を加熱帯において処理温度まで連続的に加熱した後、浸珪帯で $SiCl_4$ と反応させることによりSiを浸透させ、次いで、拡散均熱帯においてSiを板厚方向に拡散させるための熱処理を連続的に施した後、冷却帯で冷却することでコイル状の高珪素鋼帯が製造される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のような連続浸珪処理ラインで高珪素鋼帯を製造する場合、製造中の鋼帯に押し疵が生じ、製品鋼帯の品質が損われるという問題がある。本発明者らはこのような問題を生じる原因について検討を重ね、その結果、浸珪帯において

$SiCl_4$ が雰囲気中の微量酸素や水分と反応することによって生じるシリカが、鋼帯に押し疵を生じさせる元凶であることを突き止めた。また、このシリカが鋼帯に粉状若しくは薄膜状に付着することにより絶縁皮膜の密着性を劣化させていることも判明した。

【0004】すなわち、Siを浸透させるための浸珪帯には、反応ガスである $SiCl_4$ が大量に供給されるが、この $SiCl_4$ は非常に活性なガスであるため、鋼帯と直接反応する以外に、炉内雰囲気中の微量酸素や水分と下式に示すように反応してシリカ( $SiO_2$ )を生成する。



このシリカは上記の反応により気相中や鋼帯表面で生成し、粉状若しくは薄膜状態で鋼帯に付着するが、鋼帯下面に付着したシリカ粉は炉内に設けられた鋼帯搬送用のハースロールの表面に付着する。そして、このシリカ粉の付着によりハースロール表面に凹凸が生じ、この凹凸が高温に加熱されている鋼帯に押し疵を生じさせていることが判った。また、気相中で発生したシリカ粉は炉内の耐火材表面などに付着、堆積して炉内を汚染するとともに、耐火材表面に付着したシリカ粉が鋼帯やハースロール上に落下し、鋼帯に疵を与えてしまうこと、さらに、鋼帯表面に付着した粉状若しくは薄膜状のシリカが絶縁皮膜の密着性を劣化させていることも判った。

【0005】そこで本発明の目的は、浸珪帯内でのシリカの生成を抑え、シリカの生成に起因した鋼帯の押し疵の発生や絶縁皮膜の密着不良を適切に防止することができる高珪素鋼帯の連続製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明者らは浸珪帯内での雰囲気の状態とシリカの生成量との関係を調査し、シリカの生成を抑制する方法について検討を行った。その結果、雰囲気中の酸素濃度および水分濃度を所定のレベル以下とすることによりシリカの生成を効果的に抑制し得ることを見出した。

【0006】本発明はこのような知見に基づきなされたもので、その特徴とする構成は、Si: 4wt%未満を含有する鋼帯を、入側から加熱帯、浸珪帯、拡散均熱帯および冷却帯を備えた連続浸珪処理ラインにおいて連続的に浸珪処理することでSi: 5~10wt%の高珪素鋼帯を連続的に製造するに際し、加熱帯、浸珪帯、拡散均熱帯および冷却帯の各雰囲気中の酸素濃度 $[O_2]$  (ppm)と水分濃度 $[H_2O]$  (ppm)を下式を満足する範囲に制御するとともに、浸珪帯に供給される $SiCl_4$ ガス中の溶存酸素量を10ppm以下に制御することを特徴とする高珪素鋼帯の連続製造方法である。

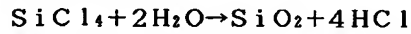
$$[O_2] + [H_2O] \times 1/2 \leq 60$$

## 【0007】

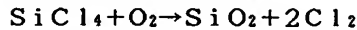
【作用】以下、本発明の詳細をその限定理由とともに説明する。 $SiCl_4$ は非常に活性な物質であり、常温で

3

も空気中に放出されると空気中の水分と反応し、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) と塩酸 ( $\text{HCl}$ ) を生成する。この時の反応式を以下に示す。



また、 $\text{SiCl}_4$  と水分との反応速度は温度の上昇とともに大きくなり、その反応量はアレニウスの式で知られるように指数関数的に増大する。また、 $\text{SiCl}_4$  は酸素とは常温では反応しないが、 $1000^\circ\text{C}$  以上の高温下では両者は反応し、シリカと塩素ガスを生成する。この時の反応式を以下に示す。



【0008】表1に、それぞれの反応のギブスの自由エネルギーの変化  $\Delta G$  を温度毎に示す。 $\Delta G$  の値が負の場合はその反応が進行し、シリカが生成する方向に進むことを示す。したがって、浸珪帯内は  $1023^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  と高温であるため、シリカの発生方向に反応が進行する。また、このような高温下では  $\text{SiCl}_4$  と酸素や水分との反応速度は非常に大きく、このため微量の酸素や水分が存在していても反応が起こり、短時間でシリカが生成するものと考えられる。

【0009】図1は、水と  $\text{SiCl}_4$  との反応の平衡計算を行い、浸珪帯内での  $\text{SiCl}_4$  の流量を想定して  $13\text{Nm}^3/\text{h}$  の流量で  $\text{SiCl}_4$  が流れている場合における水分濃度 (露点) とシリカ生成量 (時間当りの生成量) との関係を理論的に求めたものである。この場合、平衡定数は非常に大きい値であるため、存在する水分のほとんどがシリカに変化する。このため、浸珪帯の雰囲気中に水分や酸素が微量に存在した場合、 $\text{SiCl}_4$  がその雰囲気中に供給されると、理論的には雰囲気中に存在する水分や酸素に相当する量のシリカが発生することになる。一方、気相中で生成したシリカのなかには炉排気ガスに随伴して炉外に排出されるものもあると考えられ、シリカの理論発生量がそのまま全量炉内に残留し鋼帯や耐火材壁面に付着するとは限らない。

【0010】そこで、本発明者らは図2に示す連続浸珪処理ラインにおいて、浸珪帯内の水分濃度および酸素濃度をコントロールしつつ3% Si 鋼帯を浸珪処理して6.5% Si 鋼帯を製造し、その際に製品鋼帯面に付着したシリカ粉の量を測定し、浸珪帯内の水分濃度および酸素濃度と鋼帯面に付着したシリカ粉の量との関係を調べた。なお、この試験は浸珪帯に供給される  $\text{SiCl}_4$  ガス中の溶存酸素量を  $10\text{ppm}$  以下に制御して実施した。図3に、浸珪帯内の雰囲気中に含まれる酸素濃度  $[\text{O}_2]$  (ppm) と水分濃度  $[\text{H}_2\text{O}]$  (ppm) の  $1/2$  の和 ( $= [\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \times 1/2$ ) と時間当りのシリカ付着量との関係を示す。

【0011】同図によれば、先の理論的検討で予想されたように、浸珪帯内の雰囲気中に含まれる微量の酸素や水分が炉内に供給された  $\text{SiCl}_4$  と反応してシリカが生成し、これが鋼帯に付着していることが明らかであ

4

り、また、 $[\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \times 1/2$  の値が  $60\text{ppm}$  以下の場合には、シリカが鋼帯にほとんど付着していないことが判る。これは、浸珪帯内の雰囲気中の酸素濃度、水分濃度が上記のように十分に低い場合にはシリカの生成がほとんどなく、また、生成したとしても気相中で生成しているために、鋼帯や炉内耐火材に付着することなく炉排気ガスに随伴して炉外へ排出されているためであると考えられる。このことは、浸珪帯からの排気ガス中のシリカ粉の量を測定した結果、計算値に見合った量のシリカが検出されたことから裏付けられた。したがって、浸珪帯内の雰囲気中の酸素濃度  $[\text{O}_2]$  および水分濃度  $[\text{H}_2\text{O}]$  を  $[\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \times 1/2$  の値で  $60\text{ppm}$  以下に制御すれば、浸珪処理を長時間行っても鋼帯やハスロール表面等へのシリカの付着、堆積はなく、表面性状が良好な高珪素鋼帯を連続して安定的に製造することができる。

【0012】シリカは浸珪帯内で生成するため、上述のように浸珪帯内の雰囲気中の酸素濃度および水分濃度を制御することが最も重要であるが、連続浸珪処理ラインでは浸珪帯とその両側の加熱帯および拡散均熱帯がシール装置を介して連通するとともに、通常、浸珪帯内の  $\text{SiCl}_4$  を含むガスが加熱帯および拡散均熱帯に浸入しないようにするために浸珪帯内の圧力を加熱帯および拡散均熱帯の圧力よりも低くし、加熱帯および拡散均熱帯内の雰囲気ガスが浸珪帯側に常時流入するようにしてある。また、拡散均熱帯と冷却帯もシール装置を介して連通した状態にある。したがって、浸珪帯内の雰囲気中の酸素濃度および水分濃度は、加熱帯や拡散均熱帯 (さらには冷却帯) の雰囲気にも影響され、浸珪帯内の雰囲気中の酸素濃度と水分濃度を  $[\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \times 1/2 \leq 60\text{ppm}$  に適切に制御するためには、加熱帯、拡散均熱帯および冷却帯を含めた全炉内雰囲気中の酸素濃度、水分濃度を同様に制御する必要がある。このため本発明では、加熱帯、浸珪帯、拡散均熱帯および冷却帯の各雰囲気中の酸素濃度  $[\text{O}_2]$  (ppm) と水分濃度  $[\text{H}_2\text{O}]$  (ppm) を  $[\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \times 1/2 \leq 60$  の範囲に制御することを条件とする。

【0013】また、浸珪帯に供給される  $\text{SiCl}_4$  ガスは溶存酸素を含んでおり、この溶存酸素量を規制する必要がある。図2に示す連続浸珪処理ラインにおいて、浸珪帯内の水分濃度および酸素濃度を  $[\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \times 1/2 \leq 60$  (ppm) に制御するとともに、浸珪帯に供給する  $\text{SiCl}_4$  の原料溶液中の溶存酸素量を種々変えて3% Si 鋼帯を浸珪処理し、6.5% Si 鋼帯を製造した。そして、その際に製品鋼帯面に付着したシリカ粉の量を測定し、浸珪帯に供給される  $\text{SiCl}_4$  ガス中の溶存酸素量と鋼帯面に付着したシリカ粉の量との関係を調べた。その結果を図4に示す。同図によれば、浸珪帯内の水分濃度および酸素濃度が  $[\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \times 1/2 \leq 60$  (ppm) に制御されていたとしても、

5

SiCl<sub>4</sub>ガス中の溶存酸素量が10ppmを超えるとシリカが発生し、これが鋼帯面に付着していることが判る。これは、SiCl<sub>4</sub>を気化して浸珪帯に供給する際、原料溶液中の溶存酸素がSiCl<sub>4</sub>ガスとともに浸珪帯に供給され、浸珪帯内でSiCl<sub>4</sub>と反応すること \*

表 1

温度 (K)	$\Delta G$ $SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$	$\Delta G$ $SiCl_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2$
1000	-219.3	-48.9
1100	-217.4	-47.9
1200	-215.8	-46.8
1300	-213.8	-45.8
1400	-212.2	-44.7
1500	-210.2	-43.7

6

\*によりシリカが生成するものと考えられる。このため本発明では、浸珪帯に供給されるSiCl<sub>4</sub>ガス中の溶存酸素量を10ppm以下に制御することを条件とする。

【0014】

【表1】

【0015】

【実施例】

【実施例1】図2に示す連続浸珪処理ラインにおいて、浸珪帯に供給するSiCl<sub>4</sub>ガス中の溶存酸素量を3ppmに制御し、一方、全炉内雰囲気酸素濃度を1ppmに制御するとともに露点を種々変化させ、板幅600mm、板厚0.3mmの3%Si鋼帯を連続浸珪処理することにより6.5%Si鋼帯を製造した。この際、冷却帯から出た鋼帯表面(上面)に接着テープを接着・剥離して鋼帯面に付着したシリカをサンプリングし、その重量を測定した。その結果を図5に示す。これによれば全炉内雰囲気水分濃度が低下するにしたがってシリカ付着量が減少し、特に約120ppm(露点-40℃)近傍からシリカ付着量が急激に減少しており、この水分濃度値未満ではシリカ付着量は極めて少ない。また、水分濃度を60ppmに保ったまま連続的に浸珪処理を実施して20tonの6.5%Si鋼帯を製造したが、鋼帯の表面性状に変化はなく、押し疵等は一切認められなかった。

【0016】【実施例2】図2に示す連続浸珪処理ラインにおいて、浸珪帯に供給するSiCl<sub>4</sub>ガス中の溶存酸素量を4ppmに制御し、一方、全炉内雰囲気露点を-60℃(水分濃度:10ppm)に制御するとともに酸素濃度を種々変化させ、板幅600mm、板厚0.3mmの3%Si鋼帯を連続浸珪処理することにより6.5%Si鋼帯を製造した。この際、冷却帯から出た鋼帯表面(上面)に接着テープを接着・剥離して鋼帯面に付着したシリカをサンプリングし、その重量を測定した。その結果を図6に示す。これによれば全炉内雰囲気酸素濃度が低下するにしたがってシリカ付着量が減少し、約50ppm以下ではシリカ付着量は極めて少なくなる。また、酸素濃度を50ppmに保ったまま連続的

※に浸珪処理を実施して15tonの6.5%Si鋼帯を製造したが、鋼帯の表面性状に変化はなく、押し疵等は一切認められなかった。

【0017】【実施例3】図2に示す連続浸珪処理ラインにおいて、全炉内雰囲気露点を-56℃、酸素濃度を2ppmに制御するとともに、SiCl<sub>4</sub>の溶存酸素量を変化させ、板幅600mm、板厚0.3mmの3%Si鋼帯を連続浸珪処理することにより6.5%Si鋼帯を製造した。この際、冷却帯から出た鋼帯表面(上面)に接着テープを接着・剥離して鋼帯面に付着したシリカをサンプリングし、その重量を測定した。その結果を図7に示す。これによれば、SiCl<sub>4</sub>中の溶存酸素量が10ppm以下であれば鋼帯へのシリカの付着はほとんどなくなることが判る。また、SiCl<sub>4</sub>の溶存酸素量を9ppmに保ったまま連続的に浸珪処理を実施して10tonの6.5%Si鋼帯を製造したが、鋼帯の表面性状に変化はなく、押し疵も一切認められなかった。

【0018】

【発明の効果】以上述べた本発明によれば、連続浸珪処理ラインにおいて高珪素鋼帯を製造する際に、浸珪帯内でシリカの生成を効果的に防止することができ、このため浸珪処理後の高珪素鋼帯の表面にシリカが付着して絶縁皮膜の密着性を劣化させたり、浸珪帯内の搬送ロールにシリカが付着して鋼帯に押し疵を発生させたりすることなく、優れた品質の高珪素鋼帯を連続的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】水とSiCl<sub>4</sub>との反応の平衡計算により求めた、浸珪帯内の露点とシリカ生成量との関係を示すグラフ

【図2】連続浸珪処理ラインを示す説明図

【図3】浸珪帯内の雰囲気中の[O<sub>2</sub>] + [H<sub>2</sub>O] × 1

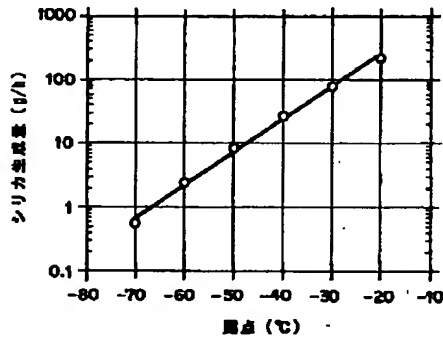
7

／2の値と銅帯のシリカ付着量との関係を示すグラフ

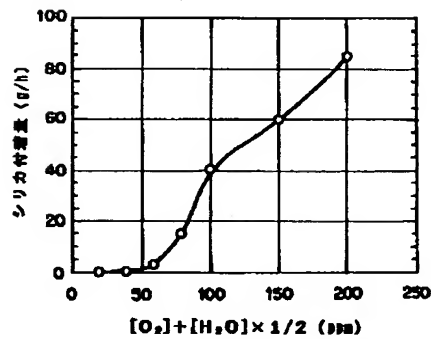
【図4】浸珪帯に供給される $\text{SiCl}_4$ 中の溶存酸素量とシリカ付着量との関係を示すグラフ

【図5】実施例1における全炉内雰囲気中の水分濃度と銅帯のシリカ粉付着量との関係を示すグラフ

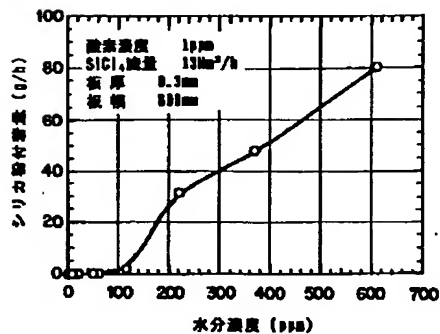
【図1】



【図3】



【図5】

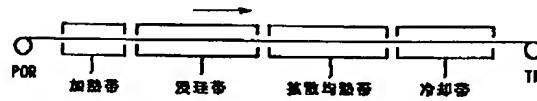


8

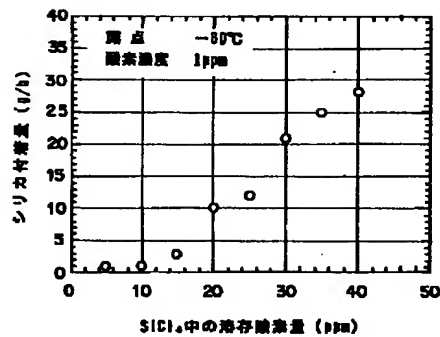
【図6】実施例2における全炉内雰囲気中の酸素濃度と銅帯のシリカ粉付着量との関係を示すグラフ

【図7】実施例3における浸珪帯内に供給される $\text{SiCl}_4$ 中の溶存酸素量とシリカ付着量との関係を示すグラフ

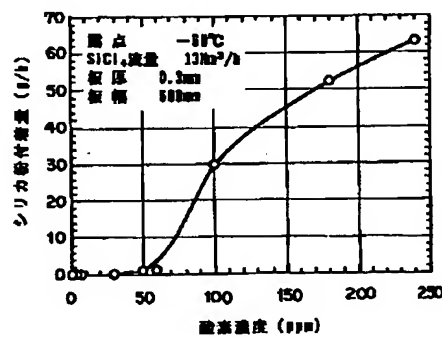
【図2】



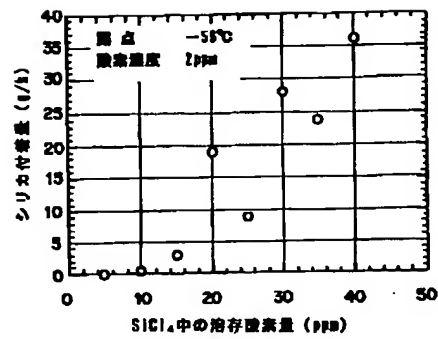
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 和田 守弘

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 拜司 裕久

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 笠井 勝司

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内